

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073311

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C09D 5/00
C09D 5/02

(21)Application number : 04-248899

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 26.08.1992

(72)Inventor : WATABE YASUHIKA
HIRAHARU AKIO
SASAGAWA YASUHIKO
YONEKAWA YOSHIKI

(54) BAKING CHIPPING-RESISTANT COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a coating composition capable of forming a coating film which has excellent chipping resistance even when it is thin and can form a thick lightweight coating film which does not blister when baked at high temperature and is excellent in smoothness.

CONSTITUTION: This coating composition comprises 100 pts.wt. (in terms of the solid matter) emulsion of a water-dispersible polymer of a glass transition temperature (T_g) of 30° C or below, and 10-400 pts.wt. mixture of 30-99wt.% powdery filler of a mean particle diameter of 3-100μm and 70-1wt.% hollow filler of a mean particle diameter of 1-300μm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3189415

[Date of registration] 18.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the *** (bulking agent A) 30-99 % of the weight whose mean particle diameter is 3-100 micrometers to the 100 weight sections in solid content conversion about the water-dispersion polymer emulsion whose glass transition temperature (Tg) of a polymer is +30 degrees C or less, and the shape of hollow with a mean particle diameter of 1-300 micrometers — the chipping-proof [printing type] coating constituent which comes to contain the bulking agent 10 which consists of (bulking agent B) 70-1 % of the weight — the 400 weight sections.

[Translation done.]

PAGE 8/22 * RCVD AT 7/17/2006 4:22:37 PM [Eastern Daylight Time] * SVR:USPTO-EFXRF-6/33 * DNIS:2738300 * CSID:202 293 6229 * DURATION (mm-ss):08-10 009/07/11

5/13 水曜日

having used the styrene-butadiene copolymer latex (monomer weight composition: it being called an "SBR latex" styrene / butadiene / methacrylic acid / acryloic acid = 47/50/2/1 and the following).

[0058] According to the combination formula shown in example 6 table 1, it replaced with the polyacrylic ester latex and the chipping-proof (printing type) coating constituent (henceforth "the coating constituent 6") of this invention was manufactured like the example 1 except having used the methyl-methacrylate-butadiene copolymer latex (monomer weight composition: it being called an "MBR latex" methyl-methacrylate / butadiene / methacrylic acid / acryloic acid = 47/50/2/1 and the following).

[0059] The chipping-proof (printing type) coating constituent (henceforth "the coating constituent 7") of this invention was manufactured like the example 1 except having replaced with glass balun and having used silica balun [the Asahi Glass Co., Ltd. make, Qeal9300, unspread-gravity = 0.21, mean-particle-diameter = 85micrometer] according to the combination formula shown in example 7 table 1.

[0060] According to the combination formula shown in example 8 table 1, the chipping-proof (printing type) coating constituent (henceforth "the coating constituent 8") of this invention was manufactured like the example 1 except having changed the amount-used 40 section of glass balun into the 20 sections.

[0061]
[Table 1]

配合成分 (部)	Tg ℃	平均粒径 (μm)	実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
ポリブタジエン系エポキシ樹脂	-30	0.25	100	100	100	100	-	-	100	100
SBRラテックス	-20	0.2	-	-	-	-	100	-	-	-
MBRラテックス	-18	0.2	-	-	-	-	-	100	-	-
ヘキサメチレンジメタクリレート (分級物)	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
精製シリカ (M-7)	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5
ケイソウ土 (9900)	-	30	30	-	30	30	30	30	30	30
" (9100)	-	13	-	30	-	-	-	-	-	-
水溶性アルミニウム (C-225)	-	50	50	30	-	50	50	50	30	30
" (C-215)	-	15	-	-	30	-	-	-	-	-
炭酸カルシウム (R-202)	-	15	70	70	70	-	70	70	70	70
" (エスカロン 81500)	-	1	-	-	-	70	-	-	-	-
ガラスパール (ヒルスター-27)	-	63	40	40	40	40	40	40	-	20
シタカパール (Qセル4300)	-	65	-	-	-	-	-	-	40	-
水	-	-	5	5	5	10	10	10	5	5
固形分濃度 (%)	-	-	70	70	70	70	70	70	70	70

[0062] According to the combination formula shown in example of comparison 1 table 2, it replaced with the glass transition temperature of -30 degrees C of a polyacrylic ester latex, and the chipping-proof (printing type) coating constituent (henceforth "the comparison coating constituent 1") was manufactured like the example 1 except having used the thing with a glass transition temperature of -50 degrees C.

[0063] According to the combination formula shown in example of comparison 2 table 2, the chipping-proof (printing type) coating constituent (henceforth "the comparison coating constituent 2") was manufactured like the example 1 as a bulking agent (A) except having used the diatom earth (9900) 100 section, the aluminum-hydroxide (C-225) 100 section, and the calcium-carbonate (R-202) 200 section.

[0064] The combination formula shown in example of comparison 3 table 2 is followed, and it is glass balun (the chipping-proof (printing type) coating constituent (henceforth "the comparison coating constituent 3") was manufactured like the example 1 except not using the silica balun (Z-27) as a hollow-like bulking agent (B).

[0065] According to the combination formula shown in example of comparison 4 table 2, the

http://www.ipdlncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejle

2006/07/11

http://www.ipdlncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejle

2006/07/11

JP.05-073311A [DETAILED DESCRIPTION]

11/13 ページ

diatom earth (9900) 10 section, the aluminum-hydroxide (C-225) 10 section, and the calcium-carbonate (R-202) 20 section are used as a bulking agent (A). As a hollow-like bulking agent (B) the chipping-proof (printing type) coating constituent (henceforth "the comparison coating constituent 4") was manufactured like the example 1 except having used the glass balun (silica balun Z-27) 130 section.

According to the combination formula shown in example of comparison 5 table 2, the chipping-proof (printing type) coating constituent (henceforth "the comparison coating constituent 5") was manufactured like the example 1 as a bulking agent (A) except having used the calcium-carbonate 130 section with a mean particle diameter of 1 micrometer.

[0066]

[Table 2]

配合成分 (部)	Tg ℃	平均粒径 (μm)	比較例				
			1	2	3	4	5
ポリブタジエン系エポキシ樹脂	-30	0.25	-	100	100	100	100
" (分級物)	-50	0.25	100	-	-	-	-
ヘキサメチレンジメタクリレート (分級物)	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
KM-T 1 (精製シリカ)	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ケイソウ土 (9900)	-	30	30	100	30	10	-
水溶性アルミニウム (C-225)	-	50	50	100	30	10	-
炭酸カルシウム (R-202)	-	15	70	70	70	70	-
" (エスカロン 81500)	-	1	-	-	-	-	130
ガラスパール (ヒルスター-27)	-	63	40	40	-	130	40
水	-	-	5	5	5	5	5
固形分濃度 (%)	-	-	70	65	70	70	70

[0067] The example 1 (evaluation of chipping-proof nature) of a trial

Each of the coating constituents 1-5 obtained as mentioned above and the comparison coating constituents 1-5 was applied with silica spray equipment on the same-sheet plate (steel plate) by which head-binning-processing was carried out. Subsequently, after leaving it for 10 minutes at a room temperature, by carrying out printing dislocation for 20 minutes at 130 more degrees C for 10 minutes by 100 degrees C, each coating constituent was softened and the covering film of 100 micrometers of thickness and the covering film of 200 micrometers of thickness were formed in the same-sheet plate, respectively. About the covering film formed with each coating constituent, chipping-proof nature was evaluated, respectively. As the evaluation approach, first, the pipe made from a vinyl chloride with a bore of 20mm has been arranged so that it may be extended at the include angle of 60 degrees to the same-sheet plate with which the covering film was formed, and subsequently, M4 nut was continuously dropped on the covering film through the inside of said pipe from height of 2m, and it carried out by measuring the AUV (kg)

JP.05-073311A [DETAILED DESCRIPTION]

12/13 ページ

of M4 nut at the time of exposing the base of a same-sheet plate. A result is shown in Table 3.

[0068] The example 2 (evaluation of printing nature) of a trial
Sanding and printing dislocation of each coating constituent were performed like the example 1 of a trial, the covering film of 1,000 micrometers of thickness was formed on the same-sheet plate, and the generating situation of bulging was observed about each covering film. A result is shown in Table 3.

The example 3 (evaluation of specific gravity) of a trial
About each of the obtained coating constituents 1-5 and the comparison coating constituents 1-5, it is JIS-K5400 it measured according to the specific gravity cup method of the 4.5.2 and term. A result is shown in Table 3.

[0069]

[Table 3]

固形分濃度調整 100μm	平均粒径調整 200μm	平均粒径調整 400μm	比重	比重
比較例調整1	4	20	0.75	0.75
比較例調整2	3	18	0.74	0.74
比較例調整3	3	20	0.75	0.75
比較例調整4	4	25	0.60	0.60
比較例調整5	5	10	0.75	0.75
比較例調整6	5	10	0.75	0.75
比較例調整7	4	18	0.63	0.63
比較例調整8	8	25	0.65	0.65
比較例調整9	2.5	16	0.73	0.73
比較例調整10	3	18	0.74	0.74
比較例調整11	3	20	0.75	0.75
比較例調整12	4	25	0.60	0.60
比較例調整13	5	10	0.75	0.75
比較例調整14	5	10	0.75	0.75
比較例調整15	4	18	0.63	0.63
比較例調整16	8	25	0.65	0.65

[0070] Even when the thickness is as thin as 100-200 micrometers, the covering film formed with the coating constituents 1-8 has the outstanding chipping-proof nature, so that clearly from the result of Table 3. Moreover, generating of bulging is not accepted even when the thickness is as thick as 1,000 micrometers. Furthermore, each formed covering film is excellent in smooth nature, and its specific gravity is also small.

[0071] On the other hand, since the covering film formed with the comparison coating constituent 1 has a glass transition temperature of a polyacrylic ester latex as high as +50 degrees C, it is liable to generate of a crack is accepted notably. The amount of this invention of the bulking agent used which consists of a bulking agent (A) and a hollow-like bulking agent (B) is out of range, and generating of bulging is accepted notably, and the situation of a substrate falls, and the covering film formed with the comparison coating constituent 2 is inferior in chipping-proof nature. The covering film formed with the example coating constituent 3 of a comparison is the example which did not use a hollow-like bulking agent (B), its specific gravity of a coating is large, and lightweight-ization is not accepted. The spreading rate of this invention of a bulking agent (A) and a hollow-like bulking agent (B) is out of range, bulging is accepted notably, adhesion with a substrate falls, and the covering film formed with the comparison coating constituent 4 is inferior in a chipping-proof. The mean particle diameter of this invention of a bulking agent (A) is the covering film formed with the comparison

coating constituent 5) out of range, and bulging is accepted notably.

[0072]

[Effect of the Invention] According to the chipping-proof (printing type) coating constituent of this invention, the covering film which was excellent in chipping-proof nature can be formed. Moreover, since the formed covering film has sufficient chipping-proof nature even when the thickness is thin, it is desirable also from the field of cost including workability. Moreover, even if it is the case where the thick covering film of thickness is formed, bulging does not occur on the covering film but it becomes what was excellent in smooth nature. Therefore, it is also applicable to raise chipping-proof nature further also in the part to which thickness becomes thick. Inevitably still like a metal soldering part, and since the specific gravity of a coating is moreover small, the weight reduction which is about 25 - 50% of the conventional chipping-proof coating constituent is possible (it is possible, and) for it.

[0073] The covering film formed with the chipping-proof (printing type) coating constituent of this invention can be used as what can protect the front face of a metal or plastics from a chipping effectively, for example, protects the front face and bottom plate of a gas tank of an automobile, and is suitable for lightweight-izing of a car.

[Translation done]

BAKING CHIPPING-RESISTANT COATING COMPOSITION

Publication number: JP6073311

Publication date: 1994-03-15

Inventor: WATABE YASUHISA; HIRAHARU AKIO; SASAGAWA
YASUHIKO; YONEKAWA YOSHIAKI

Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

Classification:

- international: C09D5/00; C09D5/02; C09D7/06; C09D5/00; C09D5/02;
C09D7/06; (IPC1-7): C09D5/00; C09D5/02

- european:

Application number: JP19920248899 19920826

Priority number(s): JP19920248899 19920826

Report a data error here

Abstract of JP6073311

PURPOSE:To provide a coating composition capable of forming a coating film which has excellent chipping resistance even when it is thin and can form a thick lightweight coating film which does not blister when baked at high temperature and is excellent in smoothness. CONSTITUTION:This coating composition comprises 100 pts.wt. (in terms of the solid matter) emulsion of a water-dispersible polymer of a glass transition temperature (Tg) of 30 deg.C or below, and 10-400 pts.wt. mixture of 30-99wt.% powdery filler of a mean particle diameter of 3-100µm and 70-1wt.% hollow filler of a mean particle diameter of 1-300µm.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(10) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73311

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 8 月 15 日

(51) Int. Cl.	優先番号	特許出願番号	F I	特許出願番号
C 0 9 D	5/00	P S D	8504-4J	
	5/02	P P T	8504-4J	

審査請求 未請求 請求項の数 (全 10 項)

(21) 出願番号	特願平4-245559	(71) 出願人	000004179 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区銀座2丁目11番24号
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 6 月 20 日	(72) 発明者	渡部 康久 東京都中央区銀座2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(73) 発明者	平塚 晃雄 東京都中央区銀座2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 発明者	佐川 泰彦 東京都中央区銀座2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁護士 白井 宣隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 焼付型用ラッピング塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 膜厚が薄くても附着性に優れた焼付膜を形成することができ、厚い膜厚で塗布し高温下で焼付乾燥を行っても膨れが発生せず、平滑性に優れ、かつ硬質な焼付膜を形成することができる焼付型附着ラッピング塗料組成物を提供する。

【構成】 重合体のガラス転移温度 (T_g) が $+30^{\circ}\text{C}$ 以下である水分散性重合体エマルジョンを固形分質量で 100 重量部に対し、平均粒子径が $3\sim 100\mu\text{m}$ の粉末充填剤 (A) $30\sim 99$ 重量%と、平均粒子径 $1\sim 300\mu\text{m}$ の中空状充填剤 (B) $70\sim 1$ 重量%からなる充填剤 $10\sim 400$ 重量部を含有してなる焼付型附着ラッピング塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合体のガラス転移温度（ T_g ）が $+30^{\circ}\text{C}$ 以下である水分散性重合体エマルジョンを固形分換算で 100 重量部に対し、平均粒子径が $3\sim 100\mu\text{m}$ の粉質充填剤（A）30～99 重量％と、平均粒子径 $1\sim 300\mu\text{m}$ の中空状充填剤（B）70～1 重量％からなる充填剤 10～400 重量部を含有してなる焼付型耐チップング塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、焼付型耐チップング塗料組成物に関し、さらに詳細には金庫あるいはプラスチックの表面に塗布されたもの、高温下で焼付乾燥されて被覆膜を形成し、前記表面をチップングから有効に保護する焼付型耐チップング塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 例えば、自動車に搭載されるガソリンタンクの表面においては、錆の発生を防止するために、鉛-スズ合金のメッキ処理が施されている。しかしながら、自動車の走行中において、磨き上げられた小石などの俗塵によってメッキ処理された表面が損傷（チップング）を受けることがある。チップングが発生すると、ガソリンタンクは、その損傷部位から発生した蒸気により腐蝕されてしまう。

【0003】 このようなチップングを防止する手段として、耐チップング性を有する被覆膜によって表面を保護することが知られている。耐チップング性を有する被覆膜としては、例えば水分散性アクリル樹脂（バインダー樹脂）にタルクや炭酸カルシウムなどの粉質充填剤を配合されてなる塗料組成物を、エアレス塗装などによって塗布し、 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ で焼付乾燥することにより形成される被覆膜が提案されている（特開昭 58-187469 号公報参照）。

【0004】 また、中空状充填剤を使用する技術としては、ゴム成分と充填剤成分よりなる焼付型防音塗料中の充填剤成分として、中空状充填剤を使用する例（特開昭 55-58261 号公報）、ゴムアスファルトエマルジョンと炭酸カルシウムを塗布する防音・防振方法のゴムアスファルトエマルジョン中の充填剤として、中空状のものを使用する例（特開昭 60-87879 号公報）などが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の耐チップング塗料組成物においては、以下のような問題を有している。

従来の耐チップング塗料組成物より形成される被覆膜において、良好な耐チップング性を発現させるためには、その膜厚を $300\sim 800\mu\text{m}$ 程度と厚くしなければならぬ。このような場合、多量の塗料組成物を被覆面にわたって塗布する必要があり、作業性を余りコスト

の面から好ましいものではない。

耐チップング性を向上させる手段として、塗料組成物におけるバインダー樹脂を増量（粉質充填剤を減量）することにより、形成される被覆膜の膜厚を高めることも考えられる。しかし、このような塗料組成物により形成される被覆膜には、膨れが発生しやすい。これは、塗料組成物におけるバインダー樹脂の割合が高いために、焼付乾燥の際における収縮係数ないし表面乾燥速度が遅くなりすぎて、発生する水蒸気が外部へ抜けきれないからである。従って、バインダー樹脂を増量（粉質充填剤を減量）する手段は、被覆膜における膨れを発生させるといった問題を招くことから、耐チップング性を向上させるための手段として好適なものではない。

【0006】 一方、被覆膜における膨れは、その膜厚が厚いほど発生しやすいものであり、従って膨れの発生を防止するためにも膜厚は薄くする方が好ましい。しかしながら、膜厚を薄くすることは、耐チップング性を低下させることになるので好ましくない。また、金庫の腐蝕部分などにおいては、必然的に膜厚が厚くなってしまい、この腐蝕部分に形成された被覆膜に膨れが発生する場合がある。

【0007】 また、車両の耐用年数の延長や、防錆要求水準の向上のため、耐チップング塗料の塗布面積の拡大、被覆膜の増加が市場ニーズとしてあるが、この対策は、直ちに車両重量の増加に繋がり、走行性能の低下および車両経費化による省エネルギーに逆行するという問題がある。

【0008】 本発明は、前記従来の課題を有しなされたもので、その第 1 の目的は、膜厚が薄くても、耐チップング性の優れた被覆膜を形成することができる焼付型耐チップング塗料組成物を提供することにある。また、本発明の第 2 の目的は、厚い膜厚で塗布し易く下で焼付乾燥を行っても、膨れが発生せず、平滑性に優れ、かつ軽量の被覆膜を形成することができる焼付型耐チップング塗料組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、重合体のガラス転移温度（ T_g ）が $+30^{\circ}\text{C}$ 以下である水分散性重合体エマルジョンを固形分換算で 100 重量部に対し、平均粒子径が $3\sim 100\mu\text{m}$ の粉質充填剤（A）30～99 重量％と、平均粒子径 $1\sim 300\mu\text{m}$ の中空状充填剤（B）70～1 重量％からなる充填剤 10～400 重量部を含有してなる焼付型耐チップング塗料組成物を提供するものである。

【0010】 本発明に用いられる水分散性重合体エマルジョンは、該エマルジョンを構成する重合体の T_g が $+30^{\circ}\text{C}$ 以下であれば特に制限されるものではない。水分散性重合体エマルジョンとしては、例えば共役ジエン（共）重合体ラテックス、天然ゴムラテックス、（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体エマルジョン、塩

化ビニリデン（共）重合体ラテックス、塩化ビニル（共）重合体エマルジョン、酢酸ビニル（共）重合体エマルジョン、ポリウレタン系エマルジョン、ポリエステル系エマルジョン、またはこれらのラテックスまたはエマルジョンに、官能基、例えばカルボキシル基、アミド基、水酸基、エポキシ基などを導入した水性ラテックスまたは水性エマルジョンなどを加えることができる。好ましい水分散性重合体エマルジョンとしては、共役ジエン（共）重合体ラテックス、および（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体エマルジョンである。上記の水分散性重合体エマルジョンは、1種類または2種以上で混合して使用することができる。

【0011】上記の共役ジエン（共）重合体としては、具体的にはスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、クロロブレンラテックス、ポリブタジエンラテックスなどが挙げられる。

【0012】共役ジエン（共）重合体ラテックスの好ましい重合体成分とその組成割合は、共役ジエン単量体/芳香族ビニル単量体/他の共重合性単量体=25〜70/10〜75/0〜65重量%である。ここで、共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体は、下記に示した単量体が挙げられる。また、その他の共重合性単量体は、下記で示されている単量体のうち、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体以外の単量体が該当する。この好ましい他の共重合性単量体は、（メタ）アクリル酸、シアン化ビニル単量体、（メタ）アクリル酸エステルから選ばれた少なくとも1種である。

【0013】共役ジエン（共）重合体ラテックスのさらに好ましい重合体成分とその組成割合は、共役ジエン単量体/芳香族ビニル単量体/エチレン性不飽和酸単量体/他の共重合性単量体=25〜75/10〜74、9/0、1〜5/0〜64、9重量%である。この共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体は、下記に示した単量体が挙げられる。また、その他の共重合性単量体は、下記に示した単量体のうち、共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体以外の単量体が該当する。この好ましい他の共重合性単量体としては、（メタ）アクリル酸メチルおよび/またはシアン化ビニル単量体である。

【0014】上記単量体成分とその組成割合からなる重合体を混合して得られる共役ジエン（共）重合体ラテックスを用いると、発泡剤との混合分散性に優れ、かつ本発明の目的の一と優れた焼付型耐チップング塗料組成物が得られる。

【0015】他方、（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体エマルジョンの好ましい重合体成分とその組成割合は、（メタ）アクリル酸エステル/他の共重合性単量体=10〜100/90〜0重量%である。この（メ

タ）アクリル酸エステルは、下記に示した単量体が挙げられる。また、他の共重合性単量体は、下記に示した単量体のうち、（メタ）アクリル酸エステル単量体と共役ジエン単量体以外の単量体が該当する。他の共重合性単量体としては、好ましくは芳香族ビニル単量体および/またはシアン化ビニル単量体である。

【0016】（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体エマルジョンのさらに好ましい重合体成分とその組成割合は、（メタ）アクリル酸エステル単量体/芳香族ビニル単量体/他の共重合性単量体=50〜99/1〜50/0〜49重量%である。（メタ）アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体は、下記に示した単量体が挙げられる。また、他の共重合性単量体は、下記に示された単量体のうち、（メタ）アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体以外の単量体が該当する。他の共重合性単量体としては、好ましくはエチレン性不飽和酸単量体および/またはシアン化ビニル単量体である。

【0017】（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体エマルジョンのさらに好ましい重合体成分とその組成割合は、（メタ）アクリル酸エステル単量体/芳香族ビニル単量体/エチレン性不飽和酸単量体/他の共重合性単量体=50〜99/0、9〜49、9/0、1〜15/0〜49重量%である。（メタ）アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体は、下記に示した単量体が挙げられる。他の共重合性単量体としては、下記に示される単量体のうち、共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和酸単量体以外の単量体が該当する。また、他の共重合性単量体としては、好ましくはエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステルおよび/またはシアン化ビニル単量体である。

【0018】上記単量体成分とその組成割合の重合体を混合して得られる（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体エマルジョンを用いると、発泡剤との混合分散性に優れ、かつ本発明の目的の一と優れた焼付型耐チップング塗料組成物が得られる。

【0019】前記水分散性重合体エマルジョンに用いられる単量体としては、共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、シアン化ビニル単量体、エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル単量体、エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体、エチレン性不飽和酸単量体、エチレン性不飽和スルホン酸エステル単量体、エチレン性不飽和アルコール単量体およびそれらのエステル単量体、エチレン性不飽和エーテル単量体、エチレン性不飽和アミン単量体、エチレン性不飽和シラン単量体、ハロゲン化ビニル単量体などが挙げられる。

【0020】共役ジエン単量体の具体例としては、1、3-ブタジエン、2-メチル-1、3-ブタジエン、2、3-ジメチル-1、3-ブタジエン、2-ネオペン

チル-1, 3-ブタジエン, 2-クロロ-1, 3-ブタジエン, 1, 2-ジクロロ-1, 3-ブタジエン, 2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン, 2-ブロモ-1, 3-ブタジエン, 2-シアノ-1, 3-ブタジエン, 微細面鏡状ベンタジエン酸, 直鎖および側鎖片状ヘキサジエンなどが挙げられる。好ましくは, 1, 3-ブタジエンである。

【0021】芳香族ビニル型単体の具体例としては, α-メチルスチレン, α-メチルスチレン, p-メチルスチレン, o-エチルスチレン, p-エチルスチレン, o-クロロスチレン, p-クロロスチレン, o-メトキシスチレン, p-アミノスチレン, p-アセトキシスチレン, スチレンスルホン酸ナトリウム, α-ビニルナフタレン, 1-ビニルナフタレン-4-スルホン酸ナトリウム, 2-ビニルフルoren, 2-ビニルピリジン, 4-ビニルピリジンなどが挙げられる。好ましくは, スチレン, α-メチルスチレン, p-メチルスチレンである。

【0022】アクリル酸エステル型単体の具体例としては, アクリル酸メチル, アクリル酸エチル, アクリル酸n-プロピル, アクリル酸イソプロピル, アクリル酸ベンジル, アクリル酸ヘキシル, アクリル酸ヘプタシル, アクリル酸2-エチルヘキシル, アクリル酸オクタシル, アクリル酸n-ノニル, アクリル酸イソノニル, アクリル酸デシル, アクリル酸ウンデシル, アクリル酸ドデシル, アクリル酸n-アミル, アクリル酸ラウリル, アクリル酸ベンジル, アクリル酸シクロヘキシルなどを例示することができる。これらのうち, 炭素数4~12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましく, さらに好ましくはアクリル酸エチル, アクリル酸n-プロピル, アクリル酸イソノニルであり, 特に好ましくはアクリル酸n-プロピルである。

【0023】メタクリル酸エステル型単体の具体例としては, メタクリル酸メチル, メタクリル酸エチル, メタクリル酸n-プロピル, メタクリル酸イソプロピル, メタクリル酸ベンジル, メタクリル酸ヘキシル, メタクリル酸ヘプタシル, メタクリル酸2-エチルヘキシル, メタクリル酸オクタシル, メタクリル酸n-ノニル, メタクリル酸イソノニル, メタクリル酸デシル, メタクリル酸ウンデシル, メタクリル酸ドデシル, メタクリル酸n-アミル, メタクリル酸イソアミル, メタクリル酸ラウリル, メタクリル酸ベンジル, メタクリル酸シクロヘキシルなどを例示することができる。これらのうち, 炭素数4~12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが好ましい。

【0024】シアニ化ビニル型単体の具体例としては, アクリロニトリル, α-クロロアクリロニトリル, α-メトキシアクリロニトリル, メタクリロニトリル, α-クロロメタクリロニトリル, α-メトキシメタクリロニトリル, シアン化ビニルなどを例示することができる。これらのうちアクリロニトリルが好ましい。

【0025】エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル型単体の具体例としては, ヒドロキシエチルアクリレート, ヒドロキシエチルメタクリレート, ヒドロキシプロピルアクリレート, ヒドロキシプロピルメタクリレート, ヒドロキシブチルアクリレート, ヒドロキシブチルメタクリレートなどを例示することができる。

【0026】エチレン性不飽和カルボン酸アミド型単体の具体例としては, アクリルアミド, メタクリルアミド, N-ブトキシメチルアクリルアミド, N-ブトキシメチルメタクリルアミド, N-ブトキシエチルアクリルアミド, N-ブトキシエチルメタクリルアミド, N-メトキシメチルアクリルアミド, N-メトキシメチルメタクリルアミド, N-n-プロピオキシメチルアクリルアミド, N-n-プロピオキシメチルメタクリルアミド, N-メチルアクリルアミド, N-メチルメタクリルアミド, N, N-ジメチルアクリルアミド, N, N-ジメチルメタクリルアミド, N, N-ジエチルアクリルアミド, N, N-ジエチルメタクリルアミドなどを例示することができる。

【0027】エチレン性不飽和酸型単体の具体例としては, アクリル酸, メタクリル酸, イタコン酸, フマル酸, 無水フマル酸, マレイン酸, 無水マレイン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸, ビニルスルホン酸, イソプレンスルホン酸などのエチレン性不飽和スルホン酸などを例示することができる。エチレン性不飽和酸型単体は, ナトリウム, カリウムなどのアルカリ金属やアンモニアなどによって中和されていてもよい。

【0028】エチレン性不飽和スルホン酸エステル型単体の具体例としては, ビニルスルホン酸アルキル, イソプレンスルホン酸アルキルなどを例示することができる。

【0029】エチレン性不飽和アルコール型単体およびそれらのエステル型単体の具体例としては, アリルアルコール, メタアリルアルコール, 酢酸ビニル, プロピオン酸ビニル, 酪酸ビニル, ステアリン酸ビニル, 安息香酸ビニル, 酢酸アリル, カプロン酸メタアリル, ラウリン酸アリル, 安息香酸アリル, アルキルスルホン酸ビニル, アルキルスルホン酸アリル, アリールスルホン酸ビニルなどを例示することができる。

【0030】エチレン性不飽和エーテル型単体の具体例としては, メチルビニルエーテル, エチルビニルエーテル, n-プロピルビニルエーテル, イソプロピルビニルエーテル, メチルアリルエーテル, エチルアリルエーテルなどを例示することができる。

【0031】エチレン性不飽和アミン型単体の具体例としては, ビニルジメチルアミン, ビニルジエチルアミン, ビニルジフェニルアミン, アリルジメチルアミン, メタアリルジエチルアミンなどを例示することができる。

【0032】エチレン性不飽和シラン重合体の具体例としては、ビニルトリエチルシラン、メチルビニルジクロシラン、ジメチルアリルクロシラン、ビニルトリクロシランなどを例示することができる。

【0033】ハロゲン化ビニル重合体の具体例としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、1,2-ジクロエチレン、臭化ビニル、臭化ビニリデン、1,2-ジブロモエチレンなどを例示することができる。

【0034】本発明に使用される以上の水分散性重合体エマルジョンは、該エマルジョンを構成する重合体のガラス転移温度(T_g)が、 $+30^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $+25\sim-90^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $+25\sim-55^{\circ}\text{C}$ である。このガラス転移温度(T_g)が $+30^{\circ}\text{C}$ を超えると、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合に、クラックが生じ平滑性のある被覆膜が形成されない。このガラス転移温度は、例えば5BRラテックスを例にとると、1,4-ブタジエンとスチレンの比率を調整することによって容易に調整することができる。

【0035】なお、ガラス転移温度(T_g)は、下記式により計算された値である。

$$1/T_g = \sum (W(i)/T_g(i))$$

【式中、 $W(i)$ は重合体の単量体(i)の重量分率、 $T_g(i)$ は単量体(i)の基体重合体の T_g を純粋状態で示した値である。】

【0036】また、代表的な基体重合体のガラス転移温度は、次のとおりである。

ポリ1,3-ブタジエン -90°C 、ポリスチレン -100°C 、ポリメタクリル酸メチル -105°C 、ポリメタクリル酸 -226°C 、ポリイタコン酸 -293°C 、ポリアクリル酸 -106°C 、ポリアクリロニトリル -108°C 、ポリアクリル酸 α -エチルヘキシル -70°C 、ポリアクリル酸ブチル -55°C 。

【0037】本発明における水分散性重合体エマルジョンの平均粒子径は、通常、 $0.03\sim0.5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim0.5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.08\sim0.4\mu\text{m}$ である。平均粒子径が $0.08\mu\text{m}$ 未満では、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合、彫れが生じ平滑性のある被覆膜が形成されず、一方 $0.5\mu\text{m}$ を超えると、素材との密着性が劣り、それによって充分な耐チップングが得られず、ここで、水分散性重合体エマルジョンの平均粒子径は、電子顕微鏡により100個の粒子の値平均をとって、平均粒子径とした。

【0038】次に、本発明の焼付型耐チップング塗料組成物に含有される粉状充填剤(A)は、その平均粒子径が大きいために、塗膜中の水の抜け還を早める充填剤であり、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合に彫れが発生しなくなり、それによって充分な耐チップングを有する被覆膜を形成するものである。この粉状充填剤(A)の具体例としては、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、カオリン、硫酸バリウム、グラファイト、水酸化アルミニウ

ム、アルミナ、酸化鉄、酸化チタン、シリカ、コーム、ガラスフレーク、少なくとも表面が多孔質で二酸化ケイ素を主成分とするもの、例えばケイソウ土などの非繊維状の充填剤を挙げることができ、これらは単独であるいは2種以上併用される。これらの粉状充填剤(A)のうち、ケイソウ土および水酸化アルミニウムが特に好ましい。ケイソウ土については、 SiO_2 が80重量%以上含有されるものであり、また水酸化アルミニウムについては $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ が80重量%以上含有されているものである。

【0039】この粉状充填剤(A)の平均粒子径は、 $3\sim100\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim70\mu\text{m}$ である。 $3\mu\text{m}$ 未満では、膜厚の厚い被覆膜を形成すると彫れが生じやすくなり、一方 $100\mu\text{m}$ を超えると、被覆膜の表面の凹凸が生じ平滑性のある被覆膜が形成されない。上記範囲の平均粒子径を有する粉状充填剤(A)を使用することにより、本発明の目的を達成することが可能となる。なお、粉状充填剤(A)の平均粒子径の測定は、公知の方法により求めることができる。なお、粉状充填剤(A)の充填率は好ましくは1以上、さらに好ましくは1.2以上、特に好ましくは1.5〜3.5であり、1未満では、被覆膜の強度が劣り、それによって耐チップングが低下する。

【0040】また、本発明の焼付型耐チップング塗料組成物に含有される中空状充填剤(B)は、その充填率が低いために被覆膜の軽量化、すなわち車両の軽量化を達成することが可能な充填剤である。ここで、中空状充填剤(B)が中空状であるとは、気密性でガスを満たした型部を包囲する壁から構成されることをいう。また、中空状充填剤(B)中の空部は、複数であってもよい。この中空状充填剤(B)の具体例としては、高分子重合体からなるポリマー中空粒子や無機中空粒子、例えばガラスバルーン、シリカバルーン、セラミックバルーン、カーボンバルーン、フェノール樹脂系バルーン、ポリ塩化ビニリデン系バルーン、ポリスチレン系バルーン、アルミナバルーン、ジルコニアバルーンなどを挙げることができ、焼き付け時の彫れが発生しないことから無機質中空粒子、特にガラスバルーンが好ましい。これらの中空状充填剤(B)は、単独であるいは2種以上併用することができる。

【0041】中空状充填剤(B)の平均粒子径は、 $1\sim300\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim200\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\sim100\mu\text{m}$ である。 $1\mu\text{m}$ 未満では、膜厚の厚い被覆膜を形成すると彫れが生じやすくなり、一方 $300\mu\text{m}$ を超えると、被覆膜の表面の凹凸が生じ、平滑性のある被覆膜が形成されず、また絶縁性のノズル詰まりの原因となる。上記範囲の平均粒子径を有する中空状充填剤(B)を使用することにより、本発明の目的を達成することが可能となる。ここで、中空状充填剤(B)の平均粒子径の測定は、公知の方法により求めることがで

る。なお、中空状充填剤(B)の配合量は、好ましくは1重量部、さらに好ましくは0.9重量部、特に好ましくは0.8~0.05であり、1以上では、軽微な被覆膜を得ることができなくなる。

【0042】本発明の焼付型耐チップング被覆組成物における粉質充填剤(A)と中空状充填剤(B)の使用割合は、粉質充填剤(A)については、30~90重量%、好ましくは40~90重量%、さらに好ましくは50~90重量%である。粉質充填剤(A)が30重量%未満では、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合に膨れが発生しやすくなり、一方90重量%を超えると、軽微な被覆膜が得られない。他方、中空状充填剤(B)については、70~1重量%、好ましくは50~2重量%、さらに好ましくは50~0.5重量%である。中空状充填剤(B)の使用割合が70重量%を超えると、本来の耐チップング性が低下し、一方1重量%未満では、軽微な被覆膜が得られない。

【0043】本発明の焼付型耐チップング被覆組成物における粉質充填剤(A)および中空状充填剤(B)からなる充填剤の配合量は、水分散性重合体エマルジョンの固形分100重量部に対し、10~400重量部、好ましくは15~300重量部、さらに好ましくは20~250重量部である。10重量部未満では、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合に膨れが発生しやすくなり、一方400重量部を超えると、被覆膜の表面に凹凸が生じ平滑性のある被覆膜が形成されず、また基材との密着性が劣りそれによって十分な耐チップング性を得ることができない。

【0044】なお、粉質充填剤(A)の含有量は、粉質充填剤(A)の種類や水分散性重合体エマルジョンの種類によって好ましい範囲が異なる。以下、代表的な粉質充填剤(A)について、水分散性重合体エマルジョンの固形分100重量部に対する好ましい含有量および特に好ましい含有量を示す。

ケイソウ土；好ましくは10~150重量部、特に好ましくは10~100重量部

水酸化アルミニウム；好ましくは10~200重量部、特に好ましくは10~150重量部

タルク；好ましくは10~200重量部、特に好ましくは10~180重量部

カオリン；好ましくは10~150重量部、特に好ましくは10~100重量部

好ましい粉質充填剤(A)の組成割合は、ケイソウ土2~80重量%、さらに好ましくは2~40重量%、他の粉質充填剤98~20重量%、さらに好ましくは98~50重量%である。この組成割合の粉質充填剤(A)を用いると、本発明の目的の一段と優れたものが得られる。

【0045】なお、粉質充填剤(A)の組み合わせとしては、最も優れたものとしてケイソウ土と水酸化アルミ

ニウムを併用する組合が挙げられる。この場合、粉質充填剤(A)における両者の使用割合は、ケイソウ土10~80重量%、好ましくは15~70重量%、さらに好ましくは20~50重量%、特に好ましくは30~50重量%、水酸化アルミニウム90~20重量%、好ましくは80~30重量%、さらに好ましくは80~40重量%、特に好ましくは70~50重量%である。粉質充填剤(A)として、ケイソウ土と水酸化アルミニウムを併用することにより、水分散性重合体エマルジョンの分散性および膜厚の厚い被覆膜を形成するという効果が得られる。

【0046】また、中空状充填剤(B)の含有量は、中空状充填剤(B)の種類や水分散性重合体エマルジョンの種類によって好ましい範囲が異なる。以下、代表的な中空状充填剤(B)について、水分散性重合体エマルジョン100重量部(固形分換算)に対する好ましい含有量および特に好ましい含有量を示す。この範囲にあると、中空状充填剤(B)の添加効果が充分発揮される。ガラスパール；好ましくは1~100重量部、さらに好ましくは5~80重量部
シリカパール；好ましくは1~100重量部、さらに好ましくは5~80重量部
シラスパール；好ましくは1~100重量部、さらに好ましくは5~80重量部

【0047】また、本発明の焼付型耐チップング被覆組成物の固形分濃度は、通常、50~85重量%、好ましくは65~80重量%程度である。

【0048】本発明の焼付型耐チップング被覆組成物には、必要に応じて平均粒子径が9μm未満の前記以外の他の粉質充填剤(以下「他の粉質充填剤」という)や繊維状充填剤などの他の充填剤が含有されていてもよい。ここで、平均粒子径が9μm未満の他の粉質充填剤としては、例えばクレー、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、ケイソウ土、グラファイト、アルミナ、酸化鉄、酸化チタン、シリカ、ゴム粉末、ガラスフレーク、ペントナイトなどを挙げることができ、これらは単独であるいは2種以上混合して用いることができる。この他の粉質充填剤を併用させると、基材との密着性が向上し、また焼付型耐チップング被覆組成物の塗布時に、塗布後のノズル詰まりが少なくなる。一方、含有量が多すぎると、耐チップング性が損なわれる。これらの効果を充分に発揮させるためには、他の粉質充填剤の含有量は、水分散性重合体エマルジョンの固形分100重量部に対し、好ましくは9~300重量部、さらに好ましくは5~200重量部、特に好ましくは10~150重量部である。

【0049】また、必要に応じて用いられる繊維状充填剤は、耐チップング性を向上させるが、含有量が多すぎると塗布時に塗布機のノズル詰まりの原因となる。繊維状充填剤の添加効果を充分に発揮させるためには、繊維形状のものであれば特に限定されるものではない。

く、例えばカーボンファイバー、ロックウール、繊維状チタン酸カリウム、繊維状硫酸マグネシウム、アタパルジャイト、ワラストナイト、繊維状硫酸バリウム、アスベスト、バルブなどを挙げることができる。繊維状充填剤の含有量は、水分散性重合体エマルジョンの固形分100重量部に対して、好ましくは5〜80重量部、さらに好ましくは10〜60重量部である。この割合が5重量部未満では、形成される被覆膜が十分な耐チップング性を有するものとはならない場合があり、一方80重量部を超えると組成物中に分散剤や水を多く使用せねばならず、形成される被覆膜に影がけが発生しやすくなる。

【0050】さらに、本発明の焼付型耐チップング塗料組成物には、上記の配合物以外に、遅延凝固剤などの熱性を有する添加剤、カーボンブラック、有機酸などの着色剤、防錆剤、分散剤、消泡剤、増粘剤などの添加剤、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチルセロソルブなどの有機溶剤などが含有されていてもよい。

【0051】本発明の焼付型耐チップング塗料組成物を用いて耐チップング性を有する被覆膜を形成する方法としては、まず金属表面などの被塗物面に、エアスプレー装置またはエアレススプレー装置により、本発明の組成物を塗布する。次いで、例えば80〜120℃の温度で10〜30分間、焼付乾燥することによって、組成物を硬化させて被覆膜を形成する。このようにして形成された被覆膜は、100〜300μm程度の薄い膜厚のものであっても、十分な耐チップング性を有するものである。また、膜厚を80〜1,000μm程度と厚くしても、形成される被覆膜の膜の不良現象は大幅に改善される。さらに、形成される被覆膜は、金属表面やプラスチック表面に対する密着性が大きいものである。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。なお、実施例中、部および％は、重量基準である。

【0053】実施例1

表1に示す配合処方によって、ポリアクリル酸エステルラテックス（水分散性重合体エマルジョン、単量体重量組成：アクリル酸ブチル/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリル酸＝10/50/79/3）に、このラテックスの固形分100部に対してヘキサメチリン酸ナトリウム（分散剤）1、5部、消泡剤KM-71（昭和化学工業（株）製、ジメチルポリシロキサンに白色充填剤を配合したエマルジョン）0.5部と、水5部とを添加し、混合機にて撹拌しながら粉状充填剤であるケイソウ土（昭和化学工業（株）製、ラチオライト#900、平均粒子径＝30μm）30部、水酸化アルミニウム（住友化学（株）製、C-325、平均粒子径＝30μm）30部および炭酸カルシウム（丸炭カルシウム

（株）製、R重炭、平均粒子径＝30μm）70部、ガラスバルーン（旭硝子（株）製、セルスターZ-27、実比重＝0.27、平均粒子径＝63μm）40部を徐々に添加し、この系を十分に撹拌して本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物1」という）を製造した。この組成物の固形分濃度は、75％であった。

【0054】実施例2

表1に示す配合処方によって、ケイソウ土の平均粒子径が30μmのものに代えて13μmのもの（昭和化学工業（株）製、ラチオライト#100）を使用した以外は、実施例1と同様に本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物2」という）を製造した。

【0055】実施例3

表1に示す配合処方によって、水酸化アルミニウムの平均粒子径が30μmのものに代えて15μmのもの（住友化学（株）製、C-315）を使用した以外は、実施例1と同様に本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物3」という）を製造した。

【0056】実施例4

表1に示す配合処方によって、炭酸カルシウムの平均粒子径が30μmのものに代えて1μmのもの（三井製粉（株）製、エスカロン#1500）を使用した以外は、実施例1と同様に本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物4」という）を製造した。

【0057】実施例5

表1に示す配合処方によって、ポリアクリル酸エステルラテックスに代えて、スチレン/ブタジエン共重合体ラテックス（単量体重量組成：スチレン/ブタジエン/メタクリル酸/アクリル酸＝47/50/2/1、以下「SBRラテックス」ということがある）を用いた以外は、実施例1と同様に本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物5」という）を製造した。

【0058】実施例6

表1に示す配合処方によって、ポリアクリル酸エステルラテックスに代えて、メタクリル酸メチル/ブタジエン共重合体ラテックス（単量体重量組成：メタクリル酸メチル/ブタジエン/メタクリル酸/アクリル酸＝47/50/2/1、以下「MBRラテックス」ということがある）を用いた以外は、実施例1と同様に本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物6」という）を製造した。

【0059】実施例7

表1に示す配合処方によって、ガラスバルーンに代えてシリカバルーン（旭硝子（株）製、Qee1#300、実比重＝0.21、平均粒子径＝65μm）を使用した以外は、実施例1と同様に本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料組成物7」という）を製造した。

【0060】実施例8

表1に示す配合処方に従って、ガラスバルーンの使用量
40部を20部に変更した以外は、実施例1と同様にし
て本発明の焼付型耐チップング塗料組成物（以下「塗料

組成物B」という）を製造した。

【0061】

【表1】

配合処方(部)	T _B ℃	平均 粒子径 μm	実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
ポリアクリル酸エス テルラテックス	-30	0.25	100	100	100	100	-	-	100	100
SBRラテックス	-20	0.2	-	-	-	-	100	-	-	-
MBRラテックス	-18	0.2	-	-	-	-	-	100	-	-
ヘキサメタリン酸ナ トリウム(分散剤)	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
消泡剤KM-71	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ケイソウ土(#900)	-	20	30	-	30	20	30	30	30	30
“ (#100)	-	13	-	30	-	-	-	-	-	-
水酸化アルミニウム (C-325)	-	30	30	30	-	30	30	30	30	30
“ (C-315)	-	15	-	-	30	-	-	-	-	-
炭酸カルシウム (R型炭)	-	15	70	70	70	-	70	70	70	70
“ (エスカロン F1500)	-	1	-	-	-	70	-	-	-	-
ガラスバルーン (セルスターZ 27)	-	63	40	40	40	40	40	40	-	20
シリカバルーン (Qセル4300)	-	65	-	-	-	-	-	-	40	-
水	-	-	5	5	5	10	10	10	5	5
固形分濃度(%)	-	-	70	70	70	70	70	70	70	70

【0062】比較例1

表2に示す配合処方に従って、ポリアクリル酸エス
テルラテックスのガラス転移温度-30℃に代えて、ガラス
転移温度+30℃のものを用いた以外は、実施例1と同
様に焼付型耐チップング塗料組成物（以下「比較塗
料組成物1」という）を製造した。

【0063】比較例2

表2に示す配合処方に従って、粉質充填剤(A)とし
て、ケイソウ土(#900)100部、水酸化アルミニ
ウム(C-325)100部、炭酸カルシウム(R型

炭)200部を用いた以外は、実施例1と同様に焼付
型耐チップング塗料組成物（以下「比較塗料組成物
2」という）を製造した。

【0064】比較例3

表2に示す配合処方に従って、中粒状充填剤(B)とし
て、ガラスバルーン(セルスターZ-27)を使用しな
い以外は、実施例1と同様に焼付型耐チップング塗
料組成物（以下「比較塗料組成物3」という）を製造し
た。

【0065】比較例4

表2に示す配合処方に従って、粉質充填剤(A)として、ケイソウ土(ケ900)10部、水酸化アルミニウム(O-325)10部、炭酸カルシウム(R重炭)20部を用い、中密度充填剤(B)として、ガラスパールン(セルスターZ-27)100部を用いた以外は、実施例1と同様にして、焼付型耐チップング塗料組成物(以下「比較塗料組成物4」という)を製造した。

比較例5

配合処方 (部)	Tg ℃	平均粒径 (μm)	比較例				
			1	2	3	4	5
ポリアクリル酸エメタルラ ジックス (閉形分装)	90	0.25	-	100	100	100	100
〃	450	0.25	100	-	-	-	-
ヘキサメチリン酸ナトリウム (分散剤)	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
KM-7 (焼付剤)	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ケイソウ土 (H900)	-	30	80	100	30	10	-
水酸化アルミニウム (O-325)	-	60	30	100	30	10	-
炭酸カルシウム (R重炭)	-	15	70	200	70	20	-
〃 (ヒスコロン1500)	-	2	-	-	-	-	130
ガラスパールン (セルスターZ-27)	-	62	40	40	-	130	40
水	-	-	5	80	5	5	5
立浮分濃度 (%)	-	-	70	65	70	70	70

表2に示す配合処方に従って、粉質充填剤(A)として、平均粒径1 μm の炭酸カルシウム100部を用いた以外は、実施例1と同様にして、焼付型耐チップング塗料組成物(以下「比較塗料組成物5」という)を製造した。

【0066】

【表2】

【0067】試験例1 (耐チップング性の評価)

以上のようにして得られた塗料組成物1~5および比較塗料組成物1~5の各々を、エアレススプレー装置により、ターンシート板(鉛-スズメッキ処理された銅板)上に塗布した。次いで、室温で10分間放置したのち、100℃で10分間、さらに130℃で20分間焼付乾燥することにより、各塗料組成物を硬化させ、ターンシート板に膜厚100 μm の被覆膜および膜厚200 μm の被覆膜をそれぞれ形成した。各塗料組成物により形成された被覆膜について、それぞれ耐チップング性の評価を行った。評価方法としては、まず内径20mmの硬化ビニル製パイプを、被覆膜が形成されたターンシート板に対して60度の角度に伸びるように設置し、次いでM4ナットを、2mの高さから前記パイプ内を通して連続

的に被覆膜に落下させ、ターンシート板の表面が露出した時点におけるM4ナットの落下量(kg)を測定することにより行った。結果を表3に示す。

【0068】試験例2 (焼付性の評価)

試験例1と同様にして各塗料組成物の塗布および焼付乾燥を行い、ターンシート板上に膜厚1,000 μm の被覆膜を形成し、各被覆膜について、露れの発生状況を観察した。結果を表3に示す。

試験例3 (比重の評価)

得られた塗料組成物1~5および比較塗料組成物1~5の各々を、JIS K5400 4, 6, 2項の比重カップ法に従って測定した。結果を表3に示す。

【0069】

【表3】

塗料組成物	耐チップング性 (1ナットの総重量(g))		塗付性 (塗れの発生 状況) (1,000μm)	比重
	100μm	200μm		
塗料組成物 1	4	20	認められない	0.76
塗料組成物 2	3	18	•	0.74
塗料組成物 3	3	20	•	0.75
塗料組成物 4	4	25	•	0.69
塗料組成物 5	5	18	•	0.71
塗料組成物 6	5	18	•	0.73
塗料組成物 7	4	18	•	0.64
塗料組成物 8	6	25	•	0.68
比較塗料組成物 1	2.5	15	否しく発生	0.73
比較塗料組成物 2	3	12	•	0.75
比較塗料組成物 3	2	25	認められない	1.50
比較塗料組成物 4	5	12	否しく発生	0.46
比較塗料組成物 5	4	21	•	0.78

【0070】表3の結果から明らかなように、塗料組成物1～8により形成された被覆膜は、その膜厚が100～200μmと厚い場合でも、優れた耐チップング性を有するものである。また、その膜厚が1,000μmと厚い場合でも、塗れの発生は認められない。さらに、形成された被覆膜は、いずれも平滑性に優れたものであり、比重も小さい。

【0071】これに対し、比較塗料組成物1により形成された被覆膜は、ポリアクリル酸エステルラテックスのガラス転移温度が450℃と高いために、塗れ、クラックの発生が顕著に認められる。比較塗料組成物2により形成された被覆膜は、粉質充填剤(A)と中空状充填剤(B)からなる充填剤の使用量が本発明の範囲外で、塗れの発生が顕著に認められ、かつ塗膜の密着性が低下し耐チップング性が劣る。比較塗料組成物3により形成された被覆膜は、中空状充填剤(B)を使用しなかった例であり、塗料の比重が大きく、軽量化が認められない。比較塗料組成物4により形成された被覆膜は、粉質充填剤(A)と中空状充填剤(B)との使用割合が本発明の範囲外で、塗れが顕著に認められ、塗膜との密着性が低下し、耐チップングが劣る。比較塗料組成物5によ

り形成された被覆膜は、粉質充填剤(A)の平均粒子径が本発明の範囲外で、塗れが顕著に認められる。

【0072】

【発明の効果】本発明の塗付型耐チップング塗料組成物によれば、耐チップング性の優れた被覆膜を形成することができる。また、形成された被覆膜は、その膜厚が薄い場合でも、十分な耐チップング性を有するので、作業性を高めコストの面からも好ましいものである。また、膜厚の厚い被覆膜を形成する場合であっても、被覆膜には塗れが発生せず、平滑性の優れたものとなる。従って、耐チップング性を一層向上させることも可能であり、さらに金属の腐食部分のように必然的に膜厚が厚くなる部分などにおいても適用可能であり、しかも塗料の比重が小さいため、従来の耐チップング塗料組成物の約25～50%の重量範囲が可能である。

【0073】本発明の塗付型耐チップング塗料組成物により形成される被覆膜は、金属あるいはプラスチックの表面をチップングから有効に保護することができ、例えば自動車のガソリンタンクの表面や床板を保護するものとして用いることができ、かつ車両の軽量化に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 米川 秀明
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成コム株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.